

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-246107

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2		C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
38/44			38/44	
38/52			38/52	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-51599

(22) 出願日 平成7年(1995)3月10日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 原 卓也

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 朝日 均

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐炭酸ガス腐食性及び耐硫化物応力腐食割れ性の優れたマルテンサイトステンレス鋼

(57) 【要約】

【目的】 耐炭酸ガス腐食性及び耐硫化物応力腐食割れ性の優れたマルテンサイトステンレス鋼。

【構成】 C : 0.005%以上0.05%以下、Si : 0.05%以上 0.5%以下、Mn : 0.1%以上1%以下、Cr : 12%以上15%以下、Ni : 4.5%以上9%以下、Cu : 1%以上3%以下、Mo : 2%以上3%以下、W : 0.1%以上3%以下、Al : 0.005%以上 0.2%以下、N : 0.005%以上 0.1%以下、P : 0.025%以下、S : 0.015%以下にし、 $40C + 34N + Ni + 0.3Cu + Co - 1.1Cr - 1.8Mo - 0.9W \geq -10$ を満足し、さらに必要によってはCoを0.1以上3%以下含有し、残部がFeからなるマルテンサイトステンレス鋼。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

C : 0.005%~0.05%、

Si : 0.05%~0.5%、

Mn : 0.1%~1.0%、

P : 0.025%以下、

S : 0.015%以下、

Cr : 12~15%、

Ni : 4.5%~9.0%、

Cu : 1%~3%、

Mo : 2%~3%、

W : 0.1%~3%、

Al : 0.005~0.2%、

N : 0.005%~0.1%を含有し、残部がFe及び不可避免的不純物からなり、 $40C+34N+Ni+0.3Cu+Co-1.1Cr-1.8Mo-0.9W \geq -10$ を満足することを特徴とする油井管及びラインパイプに用いる耐炭酸ガス腐食性及び耐硫化物応力腐食割れ性の優れたマルテンサイトステンレス鋼。

【請求項2】 請求項1に記載の鋼に更に、

Co : 0.1%~3%を含むことを特徴とする油井管及びラインパイプに用いる耐炭酸ガス腐食性及び耐硫化物応力腐食割れ性の優れたマルテンサイトステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐炭酸ガス（以下CO₂ということもある。）腐食性及び耐硫化物応力腐食割れ性に優れた油井管用マルテンサイトステンレス鋼の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、油井或いはガス井における湿潤炭酸ガスや湿潤硫化水素を含む環境中で高い腐食抵抗を有するマルテンサイト系ステンレス鋼に係るものである。

【0002】

【従来の技術】石油または天然ガスを採取するための井戸の環境は近年ますます過酷なものとなっており、採掘深さの増大に加えて湿潤な炭酸ガス（CO₂）や硫化水素（H₂S）、塩素イオン（Cl⁻）などの腐食性の成分を含む井戸も多くなっている。こうした環境下では、従来、腐食抑制剤を使用することがなされてきた。しかしながら、腐食抑制剤は、高温（150℃以上）においてその効果を喪失することが多い。また、腐食抑制剤の添加・回収処理には多大なコストを必要とする。従って、腐食抑制剤を適用する必要のない、耐食性材料の供給が望まれていた。

【0003】炭酸ガスを多く含む油井環境では、合金鋼としては比較的成本の安い鋼としてAISI420鋼といったC量を0.2%含有し、12~13%のCrを含有するマルテンサイト系ステンレス鋼が広く使用されている。しかし120℃以上の温度になると420鋼も腐食してしまう。従って、120℃以上のCO₂環境下

ではCrを22~25%含有する2相ステンレス鋼が使用されている。しかし2相ステンレス鋼ではCO₂環境中だけに使用されるには高価な材料である。

【0004】油井・ガス井環境では上述したように、湿潤な炭酸ガスばかりでなく湿潤な硫化水素も存在する。湿潤な硫化水素が存在すると鋼は硫化物応力腐食割れを起こす可能性がある。従って、湿潤な硫化水素が存在し、120℃以上の高温環境中では先ほどと同様、Crを22~25%含有する2相ステンレス鋼が使用されている。

【0005】そこで420鋼と2相ステンレス鋼の中間の使用性能（200℃以下の高温CO₂環境中に耐え、なおかつ硫化水素が存在しうる環境中でも使用可能な鋼）と価格を有するグレードの開発が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記要望に応えるべく、120℃~200℃の炭酸ガスを多く含み、環境中で、なおかつ分圧が0.05MPa以下の硫化水素が存在する環境中での油井管或いはラインパイプとして使用される、耐炭酸ガス腐食性及び耐硫化物応力腐食割れ性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、重量%で、C : 0.005%~0.05%、Si : 0.05%~0.5%以下、Mn : 0.1%~1.0%、P : 0.025%以下、S : 0.015%以下、Cr : 12~15%、Ni : 4.5%~9%、Cu : 1%~3%、Mo : 2%~3%、W : 0.1%~3%、Al : 0.005~0.2%、N : 0.005%~0.1%、必要に応じて、更にCo : 0.1%~3%を含有し、残部がFe及び不可避免的不純物からなり、 $40C+34N+Ni+0.3Cu+Co-1.1Cr-1.8Mo-0.9W \geq -10$ を満足することを特徴とする耐炭酸ガス腐食性及び耐硫化物応力腐食割れ性の優れたマルテンサイトステンレス鋼である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。発明者等は、上記従来技術における問題を解決すべくマルテンサイト系ステンレス鋼の成分系について種々検討を加えた結果、以下の知見を得るに至った。即ち、12%~15%のCrを含有する鋼について、Cを0.05%未満に低減するとともにNiを4.5%以上、Cuを1~3%複合添加すると炭酸ガス含有食塩水中における耐食性が著しく改善されることを発明者等は見いだした。さらに12%~15%のCrを含有する鋼について、Cを0.05%未満に低減し、Niを4.5%以上、Cuを1~3%添加した鋼にMoを2%~3%添加し、さらにWを0.1%~3%複合添加すると耐硫化物応力腐食割れ性

が著しく改善されることを、発明者等は見いだした。本発明はこの知見を基礎として完成したものである。

【0009】

【作用】1.2～1.5%のCrを含有する鋼についてCを0.05%未満に低減するとともにNiを4.5%以上、Cuを1%～3%添加すると炭酸ガス(CO₂)を含有する食塩水中における耐食性が著しく改善される理由について、発明者等は以下のように推測している。一般に、合金の耐炭酸ガス腐食性は、母材中のCr量に比例して良好となることが知られている。現在、120℃未満の炭酸ガスを多く含む環境中では0.2%C-1.3%Cr鋼が使用されている。さらに母材中のCr量をさらに多くするためにC量を低減してCr炭化物を減少せしめると、合金の耐炭酸ガス腐食性は益々良好となる。炭酸ガスを多く含む環境の温度が150℃となるまでは、この傾向は続き、腐食速度も0.1mm/y以下となるけれども、150℃を超えるとC量を低減してCr量を増加させるだけでは相当量のCr量(20%程度)を添加しないと腐食速度が0.1mm/y以下にならなくなる。さらに低Cに相当量のCr量を添加すると金属組織がマルテンサイト単相にならず、フェライト相が観察される。フェライト相が存在すると強度が低下し、熱間加工性が低下するため、製造上困難になる。

【0010】そこで、低Cにし、母材のCrを高めた鋼にCuとNiを同時に添加すると150℃以上の温度でも腐食速度が0.1mm/y以下になることがわかった。この低Cにした1.2～1.5%Cr鋼にCuとNiを複合添加すると炭酸ガス腐食性が向上した理由について発明者等は以下のように推測している。低Cにした1.2～1.5%Cr鋼にCuを添加するとアノード分極曲線において腐食皮膜があたかも不動態を呈するような挙動を示す。その鋼にさらにNiとCuを複合添加するとアノード分極曲線の不動態を呈している電流密度が1オーダー低下し、その腐食皮膜がますます安定になることがわかった。

【0011】この腐食皮膜を分析するとCuとNiを複合添加したときの腐食皮膜は微細な粒子からなる相で、電子顕微鏡観察を行った時の回折パターンはリング状になり、非晶質の様な回折パターンになる。もちろんNiだけ及びCuだけを添加したときも電子顕微鏡の回折パターンはリング状で非晶質のような回折パターンであるけれども、結晶質のパターンも観察され、結晶化が進んでいることがわかる。すなわちNi、Cuを複合添加すると結晶化が進行せず、非常に緻密な腐食皮膜で覆われているために耐CO₂腐食性が向上したものと考えられる。

【0012】この低Cにし、CuとNiを複合添加した1.2～1.5%Cr鋼にさらにMoを2%以上添加し、さらにWを0.1%～3%まで添加するとMoのみを2%以上単独添加したものよりも耐硫化物応力腐食割れ抵抗

性が著しく高くなることがわかった。この理由について発明者等は以下のように推測している。一般にステンレス鋼の硫化物応力腐食割れの起点はCl⁻イオンが不動態皮膜を破って侵入し、その場所から水素が侵入し、割れが進展していくことが知られている。また、一般にMo、Wは耐孔食性を向上させることが知られている。Mo、Wはイオンとして溶解し、鋼表面に付着し、皮膜抵抗性を高めている。Mo、Wを複合添加することにより、Mo、Wのそれぞれ単独添加のときよりも鋼表面に付着するイオンの数が数十倍多くなるのでH₂S環境中の不動態皮膜抵抗性が飛躍的に向上し、硫化物応力腐食割れ抵抗性がすこぶる向上したものと推測される。

【0013】製造上のプロセスで熱間加工性を良好にするには圧延領域での組織がオーステナイト単相でなければならない。そこで鋼を高温に加熱した時のオーステナイトになる指標であるNi当量=40C+34N+Ni+0.3Cu+Co-1.1Cr-1.8Mo-0.9Wが-10よりも大きいと圧延領域でフェライトが抑制されてオーステナイト単相になることがわかった。

【0014】次に成分の限定範囲について以下に説明する。

C：マルテンサイト系ステンレス鋼を製造するのに必要な元素であって0.005%未満では組織をマルテンサイト単相にするのが困難になり0.05%を超えるとCr炭化物が多く存在し、耐CO₂腐食性が劣化するので、含有量範囲を0.005%～0.05%とした。

Si：脱酸のために必要な元素であるが、0.05%未満ではその効果が十分でなく0.5%を越えて添加すると衝撃靱性を低下させることから、含有量範囲を0.05%～0.5%とする。

【0015】Mn：脱酸及び強度確保のために有効な元素であるが、0.1%未満ではその効果が十分でなく1%を越えて添加してもその効果は飽和するので、含有量範囲を0.1%～1%とする。

Cr：Crはマルテンサイト系ステンレス鋼を構成する最も基本的かつ必須の元素であって、耐CO₂食性を付与するために必要な元素であるが、含有量が1.2%未満では耐食性が十分でなく、一方1.5%を越えて添加するとマルテンサイト単相にし難くなるので上限含有量は1.5%とすべきである。マルテンサイト単相にするのに1.2%以上1.4%以下にすることが望ましい。

【0016】Al：脱酸のために必要な元素であって含有量が0.005%未満ではその効果が十分でなく、0.2%を越えて添加すると粗大な酸化物系介在物が鋼中に残留して靱性を低下させるので、含有量範囲は0.005%～0.2%とした。

N：Nはオーステナイト形成元素であるので必須であるが0.005%未満では室温でマルテンサイト単相にしにくくなり、0.1%を越えて存在すると母材の衝撃靱性を低下させるので、含有量範囲を0.005%～0.

1%とすべきである。

【0017】P：靱性を低下させる元素であるので上限含有量を0.025%にした。

S：SはPと同様靱性を低下させる元素であるので上限含有量を0.015%とした。

【0018】Ni：オーステナイト形成元素でマルテンサイトを安定させる。またCuとの複合添加により、耐CO₂食性を向上させるが、4.5%未満ではその効果が十分でなく、9%超添加するとA_{c1}変態点が低くなりすぎて、安定した強度を得るのが困難になるので含有量範囲を4.5%～9%とした。望ましくは4.5%～6%が適当である。

Cu：CuもNiと同様オーステナイト形成元素でかつNiとの複合添加により耐CO₂腐食性を向上させるが1%未満ではその効果が十分でなく3%を超えると製造上のプロセスで製造困難になるので含有量範囲を1%～3%とした。望ましくは1%～2%がよい。

【0019】Mo：Moは耐CO₂腐食性あるいは耐SSC性を向上させるのに有効な元素であるが、十分なSSC性を得るには2%未満ではその効果が十分でなく、3%を超えるとフェライトが生成しやすくなり、熱間加工性が低下するので含有量範囲を2%～3%とした。また硫化物応力腐食割れ性にはMoとWを複合添加すると飛躍的に向上することを述べたが、Moを多く入れすぎると凝固時に偏析が生じるためにMo量は上記の範囲でできるだけ低く抑え、Wを添加した方が偏析の観点からも望ましい。

【0020】W：Wも耐SSC性を向上させるのに有効な元素であり、Moとの複合添加により耐SSC性は飛躍的に向上する。しかし、0.1%未満ではその効果が

十分でなく3%を超えるとフェライトが生成しやすくなり、熱間加工性が低下するので含有量範囲を0.1%～3%とした。

Co：CoもNi、Cuと同様オーステナイト形成元素であるが、A_{c1}変態点を下げないために安定した強度が得やすい元素である。しかし、0.1%未満ではその効果が十分でなく3%を超えるとコストが上昇するので含有量範囲を0.1%～3%とした。

【0021】

10 【実施例】表1に示す化学組成のステンレス鋼を溶製し、熱間圧延によって厚さ12mmの鋼板とした後、焼き入れ焼き戻しを施した後にマルテンサイト系ステンレス鋼管とした。この鋼管から採取した試験片にて湿潤炭酸ガス環境における腐食試験を行った。湿潤炭酸ガス環境における腐食試験としては、厚さ3mm、幅15mm、長さ20mmの試験片を採取して、200℃のオートクレーブ中で炭酸ガス分圧4MPaの条件で人工海水中に4日間浸漬して、試験前後の重量変化から腐食速度を算出した。腐食速度の単位はmm/yで表示したが、一般的には0.1mm/y以下の場合、耐食性が良好であると言える。

20 【0022】湿潤硫化水素環境中におけるSSC試験も行った。SSC試験としては平滑丸棒引張り試験片（平行部6.4mm、平行部長さ25mm）を採取し、5%NaCl溶液で1Mの酢酸と1Mの酢酸ナトリウムを混合してpH：3.5に調整した液に0.1気圧及び0.5気圧のH₂Sガスを飽和させた液A及びB中で定荷重試験を行った。応力は90%降伏応力を負荷させた。結果を表2に示す。

【0023】

30 【表1】

供試鋼	化 学 成 分 (wt%)													Ni当量	
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Al	N	P	S	Mo	W	Co		
1	0.02	0.50	0.10	13.0	5.0	1.5	0.02	0.08	0.01	0.001	2.00	0.50	—	-9.16	本
2	0.03	0.50	0.10	13.0	4.5	2.0	0.02	0.06	0.01	0.001	2.25	1.00	1.50	-9.41	
3	0.01	0.50	0.10	12.5	6.0	1.0	0.02	0.06	0.01	0.001	2.10	1.50	2.00	-8.14	
4	0.02	0.50	0.10	13.5	7.5	1.5	0.02	0.06	0.01	0.001	2.25	2.00	2.50	-7.41	
5	0.03	0.50	0.10	14.0	7.0	2.0	0.02	0.06	0.01	0.001	2.25	1.50	—	-9.96	
6	0.01	0.50	0.10	12.5	7.0	1.5	0.02	0.06	0.01	0.001	2.05	1.00	—	-8.45	
7	0.02	0.50	0.10	13.0	6.5	2.0	0.02	0.06	0.01	0.001	2.12	1.50	1.50	-8.03	
8	0.02	0.50	0.10	13.5	5.0	1.2	0.02	0.06	0.01	0.001	2.03	1.00	2.50	-8.70	亮
9	0.01	0.50	0.10	14.0	6.5	1.5	0.02	0.06	0.01	0.001	2.14	0.50	2.00	-8.31	
10	0.03	0.50	0.10	13.0	6.5	2.2	0.02	0.06	0.01	0.001	2.20	1.00	—	-8.76	
11	0.01	0.50	0.10	12.5	4.5	1.5	0.02	0.06	0.01	0.001	2.00	1.50	1.50	-9.81	
12	0.02	0.50	0.10	14.0	7.5	2.0	0.02	0.06	0.01	0.001	2.01	1.00	—	-8.98	明
13	0.01	0.50	0.10	13.0	6.5	1.3	0.02	0.04	0.01	0.001	2.03	1.50	2.00	-8.05	
14	0.03	0.50	0.10	12.0	4.5	1.8	0.02	0.05	0.01	0.001	2.17	0.50	1.50	-8.80	
15	0.01	0.50	0.10	12.8	5.5	1.0	0.02	0.04	0.01	0.001	2.00	0.50	2.00	-8.57	
16	0.03	0.50	0.10	13.0	4.5	1.6	0.02	0.04	0.01	0.001	2.08	1.00	2.50	-8.90	鋼
17	0.02	0.50	0.10	13.5	6.0	2.1	0.02	0.04	0.01	0.001	2.18	1.54	2.00	-9.37	
18	0.03	0.50	0.10	12.5	4.5	2.5	0.02	0.02	0.01	0.001	2.15	0.80	1.80	-9.41	
19	0.03	0.50	0.10	14.5	6.5	1.3	0.02	0.02	0.01	0.001	2.07	0.50	2.50	-8.86	
20	0.03	0.50	0.10	13.0	7.5	1.0	0.02	0.02	0.01	0.001	2.23	1.00	—	-9.53	比 較 鋼
21	0.03	0.50	0.10	14.0	7.3	1.4	0.02	0.02	0.01	0.001	2.09	0.55	—	-9.90	
22	0.20	0.50	0.10	13.0	—	—	0.02	0.04	0.01	0.001	—	—	—	-6.30	
23	0.03	0.50	0.10	12.5	—	2.5	0.02	0.06	0.01	0.001	2.00	0.10	2.00	-9.76	
24	0.02	0.50	0.10	12.8	4.5	1.6	0.02	0.06	0.01	0.001	1.00	—	—	-8.07	
25	0.01	0.50	0.10	12.5	5.3	1.8	0.02	0.06	0.01	0.001	2.00	—	2.00	-7.07	
26	0.02	0.50	0.10	12.8	4.9	1.3	0.02	0.06	0.01	0.001	3.00	—	2.50	-8.86	
27	0.03	0.50	0.10	13.0	5.5	—	0.02	0.06	0.01	0.001	2.00	0.50	—	-9.61	
28	0.01	0.50	0.10	14.5	5.0	1.0	0.02	0.06	0.01	0.001	—	1.00	—	-8.66	鋼
29	0.04	0.5	0.10	12.0	—	—	0.02	0.10	0.01	0.001	2.05	1.00	3.00	-9.79	

【0024】

* * 【表2】

供試鋼	CO ₂ 飽和 C. R. (mm/y)	0.05MPa H ₂ S pH3.5 B液	0.01MPa H ₂ S pH3.5 A液	強度		熱処理条件		
				YS MPa	TS MPa	焼入れ 水冷	焼戻し 空冷	焼戻し 空冷
1	0.080	N. F.	N. F.	812	980	950℃×30分	680℃×30分	600℃×30分
2	0.070	N. F.	N. F.	800	985	950℃×30分	640℃×30分	600℃×30分
3	0.090	N. F.	N. F.	812	995	950℃×30分	660℃×30分	600℃×30分
4	0.090	N. F.	N. F.	800	975	950℃×30分	640℃×30分	580℃×30分
5	0.085	N. F.	N. F.	830	985	950℃×30分	680℃×30分	580℃×30分
6	0.080	N. F.	N. F.	805	965	950℃×30分	680℃×30分	580℃×30分
7	0.085	N. F.	N. F.	830	984	950℃×30分	640℃×30分	640℃×30分
8	0.085	N. F.	N. F.	820	971	950℃×30分	660℃×30分	640℃×30分
9	0.085	N. F.	N. F.	815	968	950℃×30分	680℃×30分	640℃×30分
10	0.025	N. F.	N. F.	830	975	950℃×30分	640℃×30分	600℃×30分
11	0.047	N. F.	N. F.	795	954	950℃×30分	660℃×30分	600℃×30分
12	0.060	N. F.	N. F.	814	962	950℃×30分	720℃×30分	660℃×30分
13	0.090	N. F.	N. F.	805	953	950℃×30分	700℃×30分	660℃×30分
14	0.095	N. F.	N. F.	830	980	950℃×30分	680℃×30分	
15	0.100	N. F.	N. F.	825	985	950℃×30分	700℃×30分	
16	0.043	N. F.	N. F.	830	992	950℃×30分	720℃×30分	
17	0.060	N. F.	N. F.	804	954	950℃×30分	660℃×30分	600℃×30分
18	0.080	N. F.	N. F.	785	940	950℃×30分	680℃×30分	600℃×30分
19	0.060	N. F.	N. F.	805	951	950℃×30分	640℃×30分	
20	0.055	N. F.	N. F.	821	946	950℃×30分	660℃×30分	
21	0.055	N. F.	N. F.	832	945	950℃×30分	680℃×30分	
22	1.500	F	F	805	942	980℃×30分	740℃×30分	
23	0.150	F	F	821	964	950℃×30分	580℃×30分	
24	0.085	F	F	812	965	950℃×30分	580℃×30分	
25	0.080	F	N. F.	834	952	950℃×30分	580℃×30分	
26	0.090	F	N. F.	826	964	950℃×30分	600℃×30分	破断あり
27	0.200	N. F.	N. F.	804	953	950℃×30分	580℃×30分	
28	0.050	F	F	823	978	950℃×30分	600℃×30分	
29	0.350	F	F	824	968	950℃×30分	600℃×30分	

【0025】No. 1~21鋼は本発明鋼であり、No. 22~29は比較鋼である。No. 1~21のいずれの鋼種においても200℃のCO₂環境中での腐食速度は0.1mm/y以下で耐CO₂腐食性が良好であることがわかる。なおかつNo. 1~21のいずれの鋼種においても破断しなかった。

【0026】これに対してNo. 22, 23, 27, 29鋼はCO₂環境中200℃での腐食速度は0.1mm/y以上と非常に耐食性が悪いことがわかる。No. 22~26及び28, 29鋼はB液(0.5気圧H₂S分圧、pH3.5)中で耐SSC性が悪いことがわかる。特にNo. 25, 26鋼はMo, Wを複合添加していないために低H₂S(0.1気圧)側では破断しないが、高H₂S分圧(0.5気圧)側では破断し、耐SSC性が良*

*くないことがわかる。

【0027】以上のことから本発明鋼は耐CO₂腐食性が既存のAISI420鋼よりもはるかに良好であり、なおかつ硫化水素が存在する環境中でも耐硫化物応力腐食割れ性が向上したことがわかる。この結果、供試材成分鋼は良好な耐CO₂腐食性及び耐硫化物応力腐食割れ性を有することがわかった。

【0028】

【発明の効果】本発明は以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。湿潤炭酸ガス環境及び湿潤硫化水素環境における優れた耐炭酸ガス腐食性と耐硫化物応力腐食割れ性を有する油井管用高Cr鋼として提供することを可能にした。